

ニトリロトリ酢酸ナトリウムの 洗 浄 助 剤 的 効 果

奥山春彦・佐藤昌子・田村奈津枝

Effects of Sodium Nitrilotriacetate as Detergent Builder.

BY HARUHIKO OKUYAMA, MASAKO SATO AND NATSUE TAMURA.

緒 言

硬水中で石鹼を使用すると金属石鹼の滓が浮上する。Ca などの多価陽イオンの金属石鹼の生成は単に有効石鹼分の損失であるばかりでなく、布の風合を損ねるなど洗浄には有害である。合成界面活性剤では、石鹼の場合のように多価陽イオンによって不溶性の滓を生じることはないから、布の風合を損ねるというような害はない。しかし、そのため、脂肪酸石鹼の場合には滓となって洗浄系外に除去された Ca などが、合成界面活性剤では、そのまま洗浄系中に存在することになる。これらの多価陽イオンは洗浄に使用する水中に由来するだけでなく、じんあいなどの外界からの汚れ成分、人体からの分泌物中にも存在すると考えられるものである。コロイド学における Schulze-Hardy の法則の示す如く、アルカリ性水溶液中で多くの固体粒子や繊維のもつ負の表面電位をもっているので、これら多価イオンはこれらの系に対して凝集電解質として強力に働らくことになる。したがって布上の粒子の付着を強固にし、また粒子の分散安定性を阻害し洗浄に有害となる⁽¹⁾。

市販の合成洗剤中には、通常、助剤として縮合磷酸塩が配合されているがその主な作用は、洗浄系中に存在するこれらCaイオンなどの多価金属イオンを封鎖することにあるといわれている。

従来、洗浄力試験法としては、日本油化学協会洗浄力試験法委員会の処法による、カーボンブラック、牛脂、流動パラフィンモデル汚れとした標準人工汚染布で洗浄力の検討が行なわれてきた。しかし近年この標準人工汚染布による洗浄力試験では、実さいの洗たくでは洗浄力の上昇が確認されているトリポリ磷酸塩 (STP) の正しい助剤効果があらわれず、かえって、STP の存在がSTP の配合されていない対照品に対して洗浄効率が低くでるような結果が明らかにされた⁽²⁾。

このことを考慮して、ここ数年、我々の研究室において、天然汚れ中には必らず含まれていると考えられる Ca イオンを標準人工汚染布の一成分として付着させることにより⁽³⁾、あるいは天然汚れとして、実際に着用した衿布を人工硬水で洗浄することにより⁽⁴⁾、STP に金属イオン封鎖剤としてよく知られているエチレンジアミンテトラアセチックアシッド 4 Na 塩 (EDTA-4Na) を配合、あるいは代替した場合の洗浄助剤効果の検討を行ってきた。

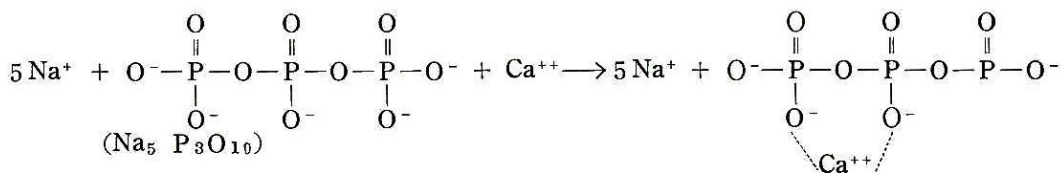
本実験においては金属イオン封鎖剤として最近注目されだしたニトリロトリ酢酸塩 (NTA) と STP の助剤効果を検討することにした。

NTA は、EDTA と同じく有機のアミノ酸型キレート剤で早くより発見されながら、従来までは

コストの点でかえりみられなかったが、最近、石油化学工業の副産物として安価に造られる見通しがつき、金属イオン封鎖剤としてにわかに注目をあびてきたものである⁽⁵⁾。

一般にアミノ酸型キレート剤は多価金属イオンと 1 mol : 1 mol で反応する。それ故、相対的效果はその分子量に関係する。従って、380 の分子量をもつ EDTA よりも、分子量が 257 の NTA の方が 1 mol 当りの金属イオン封鎖力は、約 2 : 3 の割で有利となる。

一方、STP と NTA を金属イオンの封鎖という点から比較しよう。STP の場合は Ca がキレートされる位置は一定したものではなく、一例を示せば、



のようになる。

一方、NTA では、 $3 \text{Na}^+ + \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{---} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$ に示される N の不対電子対と 3 つのカルボキシル基が 6 配位の Ca^{++} のうち 4 配位子を占め、残りの 2 配位子の位置に水分子がついた形で封鎖されるものと考えられている。この点からみれば、Ca イオンに対し 2 個の N の不対電子対と 4 つのカルボキシル基で 6 つの配位子とも完全にとり囲む EDTA に比し、NTA の場合は少し劣るといえるが、STP の封鎖に比べればはるかに強力であろう⁽⁶⁾。

STP はそのほか温度、pH 等の条件により場合によっては加水分解を受け、解重合し、封鎖効果のない正磷酸塩に戻る。また Ca イオンに対しては封鎖力があるといわれるが Fe イオンに対しては封鎖性は乏しいことも知られている。一方 NTA は、それに対して、溶液状態で熱その他外界の条件に対し安定であり、また Fe イオンその他に対しても内環構造を形成、不活性化し封鎖が強固である。しかし、STP は初期効果 (Threshold effect) すなわち、STP が *p. p. m.* 単位でも溶液中に存在すると金属化合物の不溶性の沈澱ができるのを一時的に防ぐ働きをもつ。そのほか、STP には従来より洗浄助剤として配合されていながら Ca イオンの封鎖による水の軟化作用のほかにもまだ不明のすぐれた作用を持っているものと考えられている。親水性粒子に対するすぐれた懸濁分散性などである⁽⁷⁾。また溶液の pH をアルカリ側にして pH の緩衝作用を与えることの洗浄に対する寄与も大きい。一般に水溶液がアルカリ性では粒子の負の荷電、繊維の負の荷電がともに増大し洗浄には都合がよいからである⁽⁸⁾。NTA も 3 ナトリウム塩では水溶液の pH は同程度にアルカリ性となり、STP とこの点では同じであるが、洗浄に深い関係をもつと考えられる親水性粒子の懸濁分散性や初期効果は NTA にはみられない。したがって金属イオン封鎖性においてすぐれた NTA を、その他の点で洗浄に寄与すると思われる種々の特性をもつ STP に配合すれば、両者の相乗効果による洗浄助剤効果が期待されとの予想から本実験が行なわれた。

実験は STP と NTA の配合の割合を変え、4 種の洗剤を処方し、また、洗浄用水の硬度を 2 水準にとり洗浄実験を行なった。汚染布は天然汚垢布と人工汚染布の 2 種を用い両者の間に一致がみられるかどうかをみた。

なお、人工汚染布については、従来用いられているカーボンブラック標準汚染布は天然汚染布と洗剤の洗浄性能について平行した挙動を示さないが、従来の人工汚染布の油污れの一成分の流動パラフィンをラノリンに置き換えれば天然汚染布と平行した結果が得られることが花王石鹼KK家庭品研究所で発表されているので⁽⁹⁾、従来の標準人工汚染布の他にこの花王ラノリン汚染布についても洗浄を行ない、現在問題にされている人工汚染布の改良についても合わせて検討を行なってみた。

実 験 及 び 結 果

I. 天然汚染布の場合

1. 実験方法

1) 洗浄水の調整

洗浄水の調整は、エリオクロムブラックTを指示薬とし、EDTA標準液で滴定する常法にて水道水の硬度を測定し、また人工硬水には塩化カルシウム ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を水道水に加えることにより硬度を調整、決定した。

2) 洗剤の調整

NTAはSTPの約1.5倍の封鎖力を有するという報告と将来量産されたときのNTAの価格と現在のSTPの価格を考慮において第

第1表 洗剤の配合割合 (重量比%)

洗 剤			①	②	③	④
成 分						
N.	T.	A.	0	5	10	12
S.	T.	P.	30	15	5	0
A.	B.	S.	25	25	25	25
C.	M.	C.	2	2	2	2
珪 酸	ソ ー ダ		4	4	4	4
トルエンスルホン酸	ソーダ		2	2	2	2
硫 酸	ソ ー ダ		37	47	52	55

1表に示すような4種の洗剤を処方した。ここで①は市販の最高の品質と考えられる合成洗剤をモデル化したもの、②は①のSTPの半分を同じ能力を有すると考えられる量のNTAで置き換えたもの、③は更にSTPを少なくし、④は全部NTAに置き換えたものである。

3) 天然汚染布の作成

ジャスターゼで糊抜きをした60番綿ブロードを $10 \times 40\text{cm}^2$ の大きさに切断し、それを伊丹市にある日本合成化学 K. K の研究所の所員の作業着の衿に縫いつけ、6日間着用後はずし、左右対称に汚れている衿布のみ選択し、着用後、3～7日以内に洗浄した。

4) 洗浄方法

ライオン油脂家庭科学研究所の行なっている方法に準拠した⁽¹⁰⁾。すなわち、左右対称に汚れた衿布の左端と右端に番号をつけ、真中から切断して左右を別々の洗剤で洗浄した。1つの硬度の洗浄水について、120枚の衿布を使用し、洗剤①対②、①対③、①対④、②対③、②対④、③対④、夫々の組み合わせについて20枚ずつ行なった。なお、布の汚れ具合の部位による差を考慮して各組み合わせにおいて、一種の洗剤について左10枚、右10枚を用い洗浄した。

洗浄法は同じ洗剤で洗浄する衿布60枚 ($10 \times 20\text{cm}^2$ の大きさ) を $75 \times 90\text{cm}^2$ の大きさの白布に10枚

ずつランダムに縫いつけ、ナショナルN-610型攪拌式大型洗濯機を用いて洗浄した。洗浄条件は次の通りである。

洗剤濃度	0.2%
液 量	30 ℓ
洗浴温度	40±2 °C
洗浄時間	20分
す す ぎ	5分間 2回

洗浄後、ナショナルHD-150型遠心脱水機に5分間かけ、アイロン処理をした。

5) 洗浄力判定

洗浄後の衿布に付着している汚れの濃さを肉眼判定するという官能検査に依った。本実験においては、Scheffè の一対比較法を用いた⁽¹¹⁾。すなわち、洗浄前に切断した衿布を元の状態にセロハンテープで裏うちして再びつなぎ合わせ、11名の肉眼判定により優劣を決めた。判定基準は次の通りとした。

左が右よりよくとれているもの	+1点
左右同程度にとれているもの	0点
右が左よりよくとれているもの	-1点

2. 結果と考察

前述の判定方法に基き、

11名の肉眼判定を行なった結果は第2表、第3表に示す。ここで、組み合わせ①-②とは左を①洗剤で、右を②洗剤で洗浄したことを示し、②-①は左を②洗剤、右を①洗剤で洗浄したことを示す。また、 $\hat{\pi}$ は①対②①対③……夫々の組み合わせにおいて小さいほうの番号を基準にした洗浄性の優劣を表わす。

第2表 水道水（硬度28.37p.p.m）の場合の集計表

組み合わせ	左良(+)	差なし (0)	右良(-)	計	$\hat{\mu}$	$\hat{\pi}$
① - ②	27	32	51	-24	-0.22($\hat{\mu}_1$)	-0.14
② - ①	40	35	35	+5	+0.05($\hat{\mu}_2$)	
① - ③	30	45	35	-5	-0.05($\hat{\mu}_1$)	-0.01
③ - ①	34	38	38	-4	-0.04($\hat{\mu}_2$)	
① - ④	36	37	37	-1	-0.01($\hat{\mu}_1$)	0
④ - ①	33	43	34	-1	-0.01($\hat{\mu}_2$)	
② - ⑧	35	36	39	-4	-0.04($\hat{\mu}_1$)	-0.15
⑧ - ②	49	41	20	+29	+0.26($\hat{\mu}_2$)	
② - ④	58	30	22	+36	+0.33($\hat{\mu}_1$)	+0.32
④ - ②	21	34	55	-34	-0.31($\hat{\mu}_2$)	
③ - ④	35	37	38	-3	-0.03($\hat{\mu}_1$)	-0.03
④ - ③	37	38	35	+2	+0.02($\hat{\mu}_2$)	
	435	446	439			

主効果の推定は第1図、

第2図の通りである。また、

分散分析を行なった結果、

水道水の場合には、主効果、組み合わせ効果に、硬水の場合には、主効果、組み合わせ効果、順序効

第3表 硬水 (84.62p.p.m) の場合の集計表

組み合わせ	左良(+)	差なし (0)	右良(-)	計	$\hat{\mu}$	$\hat{\pi}$
① - ②	49	25	36	+13	+0.12(μ_1)	+0.20
② - ①	29	22	59	-30	-0.27(μ_2)	
① - ③	64	27	19	+45	+0.41(μ_1)	+0.53
③ - ①	9	21	80	-71	-0.65(μ_2)	
① - ④	75	16	19	+56	+0.51(μ_1)	+0.47
④ - ①	21	21	68	-47	-0.43(μ_2)	
② - ③	29	25	56	-27	-0.25(μ_1)	-0.08
③ - ②	33	34	43	-10	-0.09(μ_2)	
② - ④	48	30	32	+16	+0.15(μ_1)	+0.15
④ - ②	32	29	49	-17	-0.15(μ_2)	
③ - ④	46	30	34	+12	+0.11(μ_1)	+0.28
④ - ③	15	31	64	-49	-0.45(μ_2)	
	450	311	559			

果に有意差がみられた。分散分析表は第4表、第5表に示す。

第1図、第2図に示す通り、各洗剤の洗浄性の順位は
水道水の場合 $2 > 3 > 1 > 4$
硬水の場合 $1 \gg 2 \sim 3 > 4$
であった。硬水の場合、洗剤①つまり、助剤をSTPのみにした標準の洗剤の洗浄性が大きくなっており、NTAのみの洗剤④は、どちらも悪い結果が出ている。これは、従来いわれているようにSTPが単に金属イオン封鎖剤としての働きをするだけでなく、その他の色々な洗

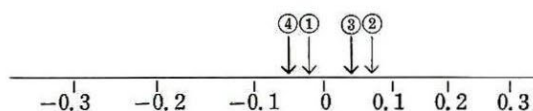
第1図 主効果 α_i の推定 (水道水)

$$\alpha_1 = (-0.14 - 0.01 + 0) / 4 = -0.04$$

$$\alpha_2 = (+0.14 - 0.15 + 0.32) / 4 = +0.08$$

$$\alpha_3 = (+0.01 + 0.15 - 0.03) / 4 = +0.03$$

$$\alpha_4 = (0 - 0.32 + 0.03) / 4 = -0.07$$

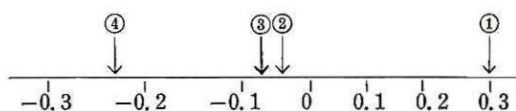
第2図 主効果 α_i の推定 (硬水)

$$\alpha_1 = (+0.20 + 0.53 + 0.47) / 4 = +0.30$$

$$\alpha_2 = (-0.20 - 0.08 + 0.15) / 4 = -0.03$$

$$\alpha_3 = (-0.53 + 0.08 + 0.28) / 4 = -0.04$$

$$\alpha_4 = (-0.47 - 0.15 - 0.28) / 4 = -0.23$$



浄助剤としての働きを持つことを意味しているのであろう。しかし、これだけの実験からは、確定的なことはいえない。

STPとNTAを配合した洗剤、②③は予想通り、概して良い結果が得られた。

Ⅱ. 人工汚染布の場合

1. 実験方法

1) 洗剤用水の調整

天然汚垢布と同様に行なった。

2) 洗剤の調整

天然汚垢布と同じ4種の洗剤を用いた。

第4表 分散分析表(水道水)

要 因	平方和	自由 度	分 散	分 散 比
主 効 果 $S\alpha$	12.1440	3	4.0480	6.32**
組み合わせ効果 $S\gamma$	19.8660	3	6.6220	10.34**
$S\pi$	32.0100	6	5.3350	
順 序 効 果 $S\delta$	4.3670	6	0.7278	1.14
$S\mu$	36.3770	12	3.0314	
誤 差 $S\epsilon$	837.6230	1308	0.6404	
計 St	874	1320	0.6621	

第5表 分散分析表(硬水)

要 因	平方和	自由 度	分 散	分 散 比
主 効 果 $S\alpha$	127.9520	3	42.6507	65.70**
組み合わせ効果 $S\gamma$	14.8500	3	4.9500	7.62**
$S\pi$	142.8020	6	23.8003	
順 序 効 果 $S\delta$	17.0390	6	2.8398	4.37**
$S\mu$	159.8410	12	13.3201	
誤 差 $S\epsilon$	849.1590	1308	0.6492	
計 St	1009	1320	0.7644	

第6表 人工汚染布の組成

成 分	汚 染 布	標準人工汚染布	ラノリン 人 工 汚 染 布
カーボンブラック		0.15 gr	0.28 gr
牛 脂 (極度硬化油)		0.5 gr	0.5 gr
流動パラフィン		1.5 gr	—
ラ ノ リ ン		—	1.5 gr
四 塩 化 炭 素		400 gr	400 gr

3) 人工汚染布の作成

鐘紡天児級サラシカナキンをジャスターゼで糊抜きし、10×15cm²の大きさに切断し、洗浄力委員会の標準人工汚染布作成の操作に従って汚染布を作成した。

汚染浴の組成は第6表の通りである。

カーボンブラック汚染布は従来の標準汚染布とされているもので、花王ラノリン汚染布は流動パラフィンをラノリンで置き換えたものである。

汚染布は5×10cm²の大きさに切断し、1週間デシケーターに保存後、反射率を測定する。なお、汚染布の表面反射率を30±2%に調整するために、カーボンブラックの量で調節した。

4) 洗浄方法

洗浄条件は次の通りとした。

洗剤濃度	0.2%
液 量	100cc
洗浴温度	40±2℃
洗浄時間	30分 すすぎ2回
試 験 機	Launder-0-Meter (大栄科学精器製作所)
試験機の回転数	43 r.p.m.
汚染布の大きさ	5×10cm ²
洗濯のくり返し	8回

洗浄後、自然乾燥し、アイロン処理をする。

5) 洗浄力判定

光電反射率計（日本電色工業 K・K）を用い、緑色フィルターで汚染布の洗浄前と洗浄後の表面反射率を測定し、Harris の式より、洗浄効率（D%）を求める。

$$D = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100 (\%)$$

但し、 R_w は洗浄布の、 R_s は汚染布の、 R_o は原布の反射率を表わす。

2. 結果と考察

洗浄結果の分散分析を行なったが、水道水、硬水、いずれにも危険率5%での有意差は認められなかったが洗浄効率の平均値を第7表に示す。

第7表 人工汚染布の洗浄効率

洗 剤	標準人工汚染布		ラノリン汚染布	
	33.13p. p. m	84.62p. p. m	34.93p. p. m	88.23p. p. m
1	40.6	38.8	57.0	52.9
2	36.7	40.2	58.4	57.0
3	38.9	40.1	56.0	57.3
4	38.3	37.4	56.0	53.3

標準人工汚染布について

水道水の場合 $1 > 3 \sim 4 > 2$

硬水の場合 $2 \sim 3 > 1 \sim 4$

ラノリン汚染布について

水道水の場合 $2 > 1 > 3 \sim 4$

硬水の場合 $2 \sim 3 > 4 \sim 1$

となる。この結果からは判定し難いが硬水の場合は標準汚染布とラノリン汚染布の順位は一致しており、天

然汚染布の水道水の場合とも一致している。普通の水道水の場合には、両汚染布の順位は逆の結果となっており、天然汚染布とも一致していない。

総 括

各洗浄用水において金属イオンを十分に封鎖し得るだけの助剤が入っているかどうかをみるために

第8表 洗浄液1000ml当りの CaCO_3 残存量 (mg)

洗 剤	0.2%溶液 1000ml当り 最大封鎖 CaCO_3	洗 浄 用 水 の 硬 度 p. p. m					
		天然汚染布		標準人工汚染布		ラノリン汚染布	
		28.37	84.62	33.13	84.62	34.93	88.23
1	87.0mg	0	0	0	0	0	1.23
2	81.3mg	0	3.32	0	3.32	0	6.93
3	90.1mg	0	0	0	0	0	0
4	90.7mg	0	0	0	0	0	0

但し 1gr S.T.P. の CaCO_3 封鎖量 0.145gr (文献値)

1gr N.T.A. の CaCO_3 封鎖量 0.378gr (実験値)

各洗浄剤の CaCO_3 最大封鎖量を求め、洗浄液に残存する CaCO_3 の量を求めたのが第8表である。

洗剤④は封鎖力が一番大きいにもかかわらず、天然汚染布の場合も、人工汚染布の場合にも洗浄性は一番悪く、逆に封鎖力の一番小さな洗剤③の洗浄性が一番よい結果となっている。こ

こからも明らかなようにビルダーの洗浄助剤効果は金属イオンを封鎖することの他に色々の因子が影響されているものと考えられる。これだけの実験では、はっきりした結論はのべられないが、STPとNTAを夫々単独で用いるよりも、この両者を混合して用いたほうが水道水の場合には洗浄助剤としての効果が大きいという傾向が見られた。

ラノリン汚染布が天然汚垢布と洗剤の洗浄性の順位について平行した挙動を示すかどうかは、洗浄に用いる水の硬度によって異なり、硬度の低い時は平行しているようであるが、硬度が高くなると必ずしも一致せず、ラノリン汚染布が洗浄試験用布として天然汚垢布に代替できるかどうかは疑問である。

なお、NTAの助剤効果についてさらに実験を続行中である。

謝 辞

本研究に当って試料の提供その他の便宜を頂いた日本合成化学 K. K に厚く感謝する。

本研究は昭和42年10月8日第19回家政学会総会において発表したものである。

文 献

- (1) T. G. Jones; Surface Activity and Detergency (Edited by K. Durham) Macmillan & Co., London, p. 93- 103 (1961)
- (2) たとえば奥山春彦：染色工業13, 457 (1965) 参照
- (3) 奥山春彦・田村奈津枝・藤井富美子・佐藤昌子・阪市大家紀12, 29 (1964)
- (4) 中井睦子：大阪市立大学家政学部被服学専攻卒業論文 (昭和40年度)
- (5) R. R. Pollard : Soap & Chem. Specialities 42, (Sep.) 58~62, 130~5 (1966), Chem. Week, May 7 (1966)
- (6) 荻野圭三：表面 5, 494 (1967)
- (7) W. Kling : Melliand Textilber., 46, 962 (1965)
- (8) たとえばH. Schott and I. J. Kazella : J. Amer. Oil Chem. Soc. 44, 416 (1967)
- (9) 掛川貞夫・松山克巳：繊維製品消費科学誌 8, 61 (1967)
- (10) 近藤邦成：電気洗濯機の性能とその取り扱いかた，ライオン家庭科学研究所パンフレット (1964)
- (11) 増山元三郎・三浦新監修：宮能検査ハンドブック，日本科学技術連盟，P. 300~5 (1962)

Summary

Effects of trisodium nitrilotriacetate (NTA), amino acid chelating agent, which may be expected as new excellent builder in detergent formulation, were studied with respects to detergency. Detergency test were performed on naturally soiled cloths attached inside collars of working wears of labourers. The chozen cloths which soiled symmet-rically were cut on centers. Then right and left halves were washed by different deter-gent solutions in formulation. The washed pairs were compared visually and order of detergency of them were calculated statistically by Scheffè's method in sensory test.

Alkylbenzenesulfonate were built by sodium tripolyphosphate (STP) or NTA and their mixtures also. Washing medium were tap water and artificial hard water added by calcium chloride.

Detergency for two kinds of artificially soiled cloths by carbon black and fats were also examined.

It was concluded that detergent built by STP-NTA mixture showed superior in detergency than STP or NTA alone and we could not find correlation in washability between naturally and artificially soiled cloths.